

BEST AVAILABLE COPY

(51)

Int. Cl. 2:

A 61 K 5-06

C 08 K 3-20

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 24 03 211 A1

(11)

Offenlegungsschrift 24 03 211

(21)

Aktenzeichen: P 24 03 211.9-41

(22)

Anmeldetag: 23. 1. 74

(23)

Offenlegungstag: 24. 7. 75

(30)

Unionspriorität:

(32) (33) (31)

(54)

Bezeichnung:

Werkstoff für Dentalzwecke

(71)

Anmelder:

Etablissement Dentaire Ivoclar, Schaan (Liechtenstein)

(74)

Vertreter:

Splanemann, R., Dipl.-Ing.; Reitzner, B., Dipl.-Chem. Dr.; Richter, J., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 8000 München u. 2000 Hamburg

(72)

Erfinder:

Michl, Rudy, Dr.; Wollwage, Peter; Mauren (Liechtenstein)

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

DT 24 03 211 A1

PATENTANWÄLTE

2403211

Etablissement Dentaire
ivoirier
Scham / Hochverstein

23. Januar 1974

8000 MÜNCHEN 2
Tel 13
Telefon (0811) 22 62 07 / 22 62 09
Teleg. Invenitus München

Reaktionen und Bemerkungen

Werkstoff für Dentalzwecke

Die Erfindung bezieht sich auf Werkstoffe für Dentalzwecke, die mindestens ein für Dentalzwecke geeignetes polymerisierbares Monomer und/oder Polymer und einen feinteiligen Füllstoff enthalten.

Unter dem Begriff "Werkstoff für Dentalzwecke" fallen beispielsweise Füllungen für Kavitäten, Befestigungs- zemente; Versiegelungs- und Schutzüberzüge, Kronen- und Brückenmaterialien, Prothesenmaterialien sowie Massen zur Herstellung künstlicher Zähne auf der Grundlage von polymerisierbaren Monomeren und/oder Polymeren.

Monomere bzw. Polymere, die für Dentalzwecke geeignet sind, umfassen beispielsweise Polyvinylchlorid, Polystyrol und deren Mischpolymerivate, Polyamide, Epoxyverbindungen, Polyurethane und vor allem monomere und polymere Acrylate und Methacrylate (vergl. Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 5, 1954, Seiten 717-721).

509830 / 0936

Bei der Herstellung von künstlichen Zähnen oder Zahnteilen geht man üblicherweise von Polymethacrylaten in Form von Perl- oder Splitterpolymerisaten aus, die normalerweise unter Zusatz der entsprechenden Monomeren durch Erhitzen in Formen verarbeitet werden können. Gemische aus monomeren und polymeren Methacrylaten werden beispielsweise als Prothesenmaterial, Kronen- und Brückenmaterial verwendet, wobei das im Gemisch enthaltene Monomer in Gegenwart des Polymers auspolymerisiert wird. Monomere allein verwendet man üblicherweise als Befestigungszemente, Versiegelungs- und Schutzüberzüge und in neuerer Zeit auch als Füllmaterial.

In der nachstehenden Beschreibung wird in erster Linie auf Prothesenmaterial und Füllmaterial Bezug genommen, da bei diesen Werkstoffen spezielle Probleme auftreten. Bei der Polymerisation der üblicherweise verwendeten monomeren Acryl- bzw. Methacrylsäureestern tritt eine beträchtliche Schrumpfung auf. Aus diesem Grunde hat man schon sehr bald für die Herstellung von Prothesenmaterial einen Teig aus Perlpolymerisat und Monomer im Gewichtsverhältnis 2:1 verwendet. Allerdings beträgt die Kontraktion dann immer noch 7 %. Hinzu kommt ein hoher linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient (TK) von $81,0 \times 10^{-6}$ /mm/mm°C. Im Vergleich hierzu beträgt der TK des natürlichen Zahnes nur etwa 1/8, d.h. $11,4 \times 10^{-6}$.

Ein verstärkter Gebrauch für Zahnfüllungen und ähnliche Zwecke erfolgte erst durch die Verwendung der langkettigen Monomeren nach der USA-Patentschrift 3 066 112 auf der Basis von Bisphenol A und Glycidylmethacrylat. Diese neuen Monomeren, meist kurz Bis-GMA genannt, weisen eine kleinere Schrumpfung auf. Um die Schrumpfung noch weiter herabzusetzen, werden diese Monomeren außerdem mit etwa der

drei fachen Menge inerten anorganischer Füllstoffe vermischt. Sie bestehen also aus etwa 25 % eines kalt-polymerisierbaren Monomerengemisches als Bindemittel und etwa 75 % anorganischen Füllstoffen, vorzugsweise den Oxiden von Aluminium und Silicium oder auch Silikatgläsern, Calciumcarbonat in verschiedener Form, wie Kugeln, Fasern usw.

Hierdurch wird nicht nur die oben erwähnte Polymerisationskontraktion auf ein für die Verwendungszwecke tragbares Maß, d.h. etwa 1 %, sondern auch der TK auf etwa $20-30 \times 10^{-6} \text{ mm/mm}^2/\text{C}$ reduziert.

Statt des vorstehend erwähnten Monomers Bis-GMA kann das Bindemittelgemisch auch andere Derivate des Bisphenol-A oder auch durch Addition entstandene Urethan-Derivate, z.B. aus Diisocyanaten und Hydroxylalkylmethacrylaten, enthalten. Im allgemeinen werden zur Erniedrigung der Viskosität bis zu 15 % kurzkettige Methacrylsäureester und/oder auch die bekannten Vernetzer, wie z.B. Triäthylenglykol-dimethacrylat, hinzugegeben.

Für Füllungen werden im allgemeinen zwei Pasten miteinander vermischt, die jeweils Bindemittel und Füllstoffe enthalten. Das zur Katalyse der Polymerisation verwendete Redox-System ist so verteilt, daß die eine Paste nur den Peroxid-Katalysator, die andere dagegen den Amin-Initiator enthält.

Der anorganische Füllstoff wird vor dem Vermischen zwecks besserer Bindung an die organische Matrix silanisiert, d.h. mit geeigneten ungesättigten Silanverbindungen überzogen. Die als Komposit-Werkstoffe bezeichneten Materialien werden mit einem Füllstoffgehalt, der dem Verwendungszweck angepaßt ist, nicht nur für Füllungen in Kavitäten

4

der Frontzähne, sondern auch als Befestigungsemente, zur Fissurenversiegelung und zur Kariesprophylaxe als Schutzüberzüge für Zähne, aber auch für Kronen- und Brückenmaterialien verwendet.

Es hat sich nun gezeigt, daß bei allgemein recht guten mechanischen Eigenschaften diese Werkstoffe sehr schlecht polierbar sind und außerdem sehr häufig eine ungenügende Transparenz aufweisen. Man hat versucht, die Polierbarkeit zu verbessern, indem man feinteilige anorganische Füllstoffe, deren Teilchen höchstens einen Durchmesser von etwa 30μ besitzen sollen, verwendete (vgl. DOS 2 126 419). Leider ging mit der Verkleinerung der Korngröße eine Verschlechterung der Transparenz einher. Die schon anfangs inhomogene Oberfläche wurde nach einiger Zeit durch ungleichen Abrieb rauh und bot daher Anlaß zu Verfärbungen.

Auch wenn die Korngröße der anorganischen Füllstoffteilchen auf eine Minimalgröße von 0,8 bis 8μ und eine Maximalgröße von etwa 3 bis 20μ herabgesetzt wurde (vergl. DOS 2 312 258), waren die Polierbarkeit und vor allem die Transparenz der Zahnfüllungen noch unbefriedigend.

Es ist ferner aus der DAS 1 928 831 und den DOS 2 126 419, 2 164 668 und 2 224 683 bekannt, Zahnfüllmassen außer den üblichen anorganischen Füllstoffen noch Siliciumdioxid mit einer Teilchengröße von weniger als 1μ in Mengen von bis zu 8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, zuzusetzen. Dieser Zusatz hat jedoch nur den Zweck, das Monomer zu verdicken, um das Absetzen der größeren Füllstoffteilchen zu verhindern. In der DOS 2 164 668 ist angegeben, daß Teilchen, die kleiner als $0,7 \mu$ sind, mit geeigneten Methoden entfernt werden müssen, da anderenfalls die Transparenz des Füllmaterials zu stark

abfüllt. Auch im der PGS 2 126 419 ist angegeben, daß das als Verdickungsmittel verwendete Siliciumdioxid mit einer Teilchengröße von 50 - 2000 Å nur in einem sehr geringen Anteil von etwa 5 - 8 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Masse, zugesetzt werden soll.

Möglicherweise beruhten die in der genannten Literatur erwähnten Nachteile bei Verwendung von Siliciumdioxid mit einer Teilchengröße von weniger als 1 μ darauf, daß dieses zusammen mit größeren Mengen eines Füllstoffes mit einer höheren Teilchengröße verwendet wurde,

Es wurde nämlich überraschenderweise gefunden, daß sowohl eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, als auch der Polierbarkeit ohne Beeinträchtigung der Transparenz der für Dentalzwecke verwendeten Werkstoffe möglich ist, wenn man als anorganischen Füllstoff einen solchen mit einer Teilchengröße von weniger als etwa 700 m μ verwendet.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Werkstoff für Dentalzwecke der vorstehend bezeichneten Art, der dadurch gekennzeichnet ist, daß der in einer Menge von etwa 10 bis 90 % (bezogen auf das Gewicht des Werkstoffes) vorliegende mikrofeine anorganische Füllstoff eine Teilchengröße von weniger als etwa 700 m μ besitzt.

Die Teilchengröße des mikrofeinen anorganischen Füllstoffes soll zweckmäßig im Bereich von etwa 5 bis 700, vorzugsweise im Bereich von etwa 10 bis 400 m μ liegen. Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform haben mindestens 50 % der mikrofeinen anorganischen Füllstoffteilchen eine Teilchengröße im Bereich von etwa 10 bis 40 m μ .

Der mikrofeine anorganische Füllstoff bewirkt eine Verdickung des Monomers und verleiht dem Material thixotrope Eigenschaften, so daß das Gemisch durch einfaches Umrühren wieder verflüssigt werden kann.

Bei Verwendung von höherviskosen Monomeren bzw. von Monomer-Polymer-Gemischen wird der mikrofeine anorganische Füllstoff zweckmäßig in kleineren Mengen innerhalb des vorstehend angegebenen Bereiches zugesetzt, damit das Gemisch nicht zu viskos wird. Man kann aber den Anteil des mikrofeinen anorganischen Füllstoffes auch bei Monomeren oder Gemischen mit einer höheren Ausgangsviskosität erhöhen, wenn man einen solchen Füllstoff wählt, dessen BET-Oberfläche weniger als etwa $200 \text{ m}^2/\text{g}$ beträgt. Vorzugsweise liegt die BET-Oberfläche eines solchen Füllstoffes zwischen etwa 30 und $80 \text{ m}^2/\text{g}$.

Zweckmäßig liegt die Menge des mikrofeinen anorganischen Füllstoffes im Bereich von etwa 20 bis 80 %, vorzugsweise im Bereich von etwa 40 bis 75 %, bezogen auf das Gesamtgewicht des Werkstoffes. Die günstigsten Bereiche hängen, wie vorstehend erwähnt, unter anderem von der BET-Oberfläche des Füllstoffes und der Viskosität des polymerisierbaren Monomers und/oder Polymers ab.

Vorzugsweise stellt der mikrofeine anorganische Füllstoff Siliciumdioxid oder Aluminiumoxid dar. Daneben können auch Silikatgläser und ähnliche Füllstoffe verwendet werden, vorausgesetzt, daß ihre Teilchengröße unter 700μ liegt.

Der mikrofeine anorganische Füllstoff kann silanisiert sein. Zu diesem Zweck wird er üblicherweise mit einem Silan, das am Siliciumatom polymerisierbare organische Gruppen trägt, behandelt. Die polymerisierbaren Gruppen reagieren mit dem polymerisierbaren Monomer der organischen Komponenten, wodurch eine gute Bindung zwischen der organischen Komponente und dem anorganischen Füllstoff erhalten wird. Bei den

- 7 -
2403211

erfindungsgemäß verwendeten mikrofeinen anorganischen Füllstoffen ist eine Silanisierung im Gegensatz zu den bisher verwendeten größeren Füllstoffen jedoch nicht unbedingt notwendig.

Durch die Verwendung des mikrofeinen anorganischen Füllstoffes erhält man Dentalwerkstoffe, insbesondere Füllungsmaterialien, mit ungewöhnlich hoher Druckfestigkeit, ausgezeichneter Transparenz und sehr glatter, homogener Oberfläche. Schon mit bloßem Auge kann man den Unterschied der Oberflächenbeschaffenheit zwischen einem handelsüblichen und einem Füllungsmaterial, das den mikrofeinen anorganischen Füllstoff enthält, beobachten. Unter dem Mikroskop erkennt man den Unterschied noch deutlicher. Während man bei dem Füllungsmaterial, das den mikrofeinen Füllstoff enthält, keine einzelnen Teilchen mehr erkennen kann (die Oberfläche erscheint als homogene Einheit), kann man bei dem handelsüblichen Füllungsmaterial deutlich die einzelnen Teilchen, splitter- oder kugelförmig erkennen. Mit dem mikrofeinen Füllstoff ist es möglich, den bisher bestehenden Widerspruch hinsichtlich der Anforderungen an eine hohe Transparenz und eine gute Polierfähigkeit zu überwinden. Weiterhin zeigen die erfindungsgemäßen Dental-Werkstoffe Opaleszenz. Dies bedeutet eine wichtige Verbesserung des kosmetischen Effektes, da die Kunststoffschicht im Durchlicht gelblich und im Auflicht bläulich-weiß erscheint, wie es auch bei natürlichen Zähnen der Fall ist. Die erfindungsgemäßen Werkstoffe eignen sich daher besonders gut als Frontzahnfüllungen.

Für derartige Füllmassen kann als Monomer beispielsweise das vorstehend erwähnte Bis-GMA Verwendung finden. Es können aber auch andere Derivate des Bisphenol-A oder auch die Reaktionsprodukte aus Hydroxyalkylmethacrylaten und Isocyanaten Verwendung finden. Diese Monomere haben

509830 / 0936

meist eine verhältnismäßig hohe Viskosität, weshalb zur Erniedrigung der Viskosität im allgemeinen noch kurzkettige monomere Methacrylsäureester zugesetzt werden. Als Vernetzer können difunktionelle Ester der Acryl- bzw. Methacrylsäure zugesetzt werden. Als anorganischer Füllstoff dient der mikrofeine Füllstoff.

Wird der mikrofeine Füllstoff zur Verbesserung der Eigenschaften von Dentalwerkstoffen benutzt, die bei Zimmer- oder Mundtemperatur polymerisiert werden sollen (Autopolymerisate), muß natürlich das für die Kalt-Polymerisation übliche, freie Radikale liefernde Redoxkatalysatorsystem verwendet werden. Dies besteht aus organischen Peroxyd-Katalysatoren, vorzugsweise Benzoylperoxyd, und Aktivatoren, vorzugsweise tertiären Aminen.

Man kann also auf diese Weise ein sogenanntes Komposit-Material für Füllungen und andere Zwecke herstellen, das aus zwei getrennt aufbewahrten Komponenten A und B besteht, die vorzugsweise pastenförmig sind. Beide enthalten organisches Bindemittelsystem und Füllstoff, dazu enthält eine der beiden Komponenten den Katalysator und die andere den Aktivator. Je nach Verwendungszweck schwankt die Menge des zuzugebenden anorganischen Füllstoffes. Er kann z.B. bei einem Komposit-Material für Füllungszwecke 60 bis 65 % betragen, während die organische Matrix aus 20 bis 22 % Bis-GMA und 15 bis 18 % Äthylenglycoldimethacrylat besteht.

Das organische Bindemittelgemisch wird mit dem mikrofeinen anorganischen Füllstoff innig durchmischt, bis eine pastenförmige Substanz entsteht. Zu der ersten Komponente fügt man nachträglich noch 0,5 - 2 % Benzoylperoxyd und zu der zweiten Paste 0,5 - 1 % Dimethylparatoluidin hinzu.

Zur Herstellung eines Prüfkörpers nimmt man etwa gleiche Teile der Paste A und B und vermischt sie auf einem Anmischblock, wobei man im Gegensatz zu normalen Füllmaterialien auch Metallspatel verwenden kann. Die Verarbeitungsbreite des Materials beträgt ca. 2 Minuten; bereits nach 5 Minuten ist das Gemisch zu einem festen Prüfkörper polymerisiert. Die Druckfestigkeitsmessungen ergeben je nach verwendetem Anteil von mikrofeinem Füllstoff und Variierung der organischen Matrix Werte zwischen 4000 und 6000 kg/cm² und sind sogar mit denen von Amalgam überlegen.

Die Biegefestigkeit erreicht Werte zwischen 11 und 16 kg/cm², die Wasseraufnahme beträgt nach 2 Monaten zwischen 0,5 und 1,5 %. Die Oberflächengüte von einem handelsüblichen und dem auf obige Weise hergestellten Füllmaterial wird unter einem Mikroskop verglichen, nachdem beide Oberflächen mit den gebräuchlichen Techniken auf Hochglanz poliert worden sind. Es zeigt sich dabei, daß das Füllmaterial mit dem erfindungsgemäß verwendeten mikrofeinen Füllstoff eine homogene, völlig porenfreie Oberfläche aufweist, während bei dem handelsüblichen Füllungsmaterial die einzelnen splitter- oder kugelförmigen Teilchen in der Matrix eingebettet zu sehen sind. Ein weiterer überraschender Effekt besteht darin, daß das neuartige Füllungsmaterial Opaleszenz aufweist, d.h. im Durchlicht gelblich, im Auflicht aber bläulich-weiß erscheint und somit den optischen Eigenschaften des natürlichen Zahnschmelzes weitgehend entspricht, was besonders für Füllungen im Frontzahnbereich sehr erwünscht ist.

Der erfindungsgemäß verwendete mikrofeine Füllstoff kann auch zur Herstellung eines wesentlich verbesserten Werkstoffes für Kronen, Inlays und Brücken dienen. Dazu löst man z.B. ein kristallines Dimethacrylat eines modifizierten Bisphenol-A in einem organischen Lösungsmittel, z.B. Chloroform oder Äther, und fügt der Lösung unter ständigem Rühren

den mikrofeinen Füllstoff zu. Man erhält auf diese Weise eine Paste, die so lange geknetet wird, bis das Lösungsmittel vollständig verdampft ist. In einer Kugelmühle wird das Pulver gemahlen und als Katalysator z.B. Benzoylperoxyd, zugesetzt. Nachdem man das Gemisch gesiebt hat, erhält man ein Material zur Herstellung von Kronen und Brücken.

Man modelliert eine Krone z.B. auf die Weise, daß man das wie vorstehend hergestellte Pulver in einer Porzellanschale über den Schmelzpunkt des kristallinen Monomers erhitzt, bis ein mit dem Pinsel oder Spatel verarbeitbarer dünnflüssiger Brei entsteht. Bringt man diesen schichtweise auf ein isoliertes Stumpfmodell und polymerisiert man Schicht für Schicht, z.B. in einem Heißluftstrom, so erhält man eine Zahnkrone von bestechender Transparenz und außerordentlicher Abrasionsfestigkeit. Die Krone kann aber auch in der üblichen Weise aus einem Polymer/Monomer-Teig, dem eine entsprechende Menge mikrofeiner Füllstoff zugesetzt wurde, in einer Küvette geschichtet und im Wasserbad heiß polymerisiert werden.

Es ist ferner möglich, den mikrofeinen Füllstoff einem Polymethylmethacrylat in Perlform mechanisch beizumischen und den durch Zusatz von Monomer erhaltenen Teig bei erhöhter Temperatur, z.B. bei 100°C, unter Druck in einer Metallform zu einem Zahn oder einer Verblendschale zu polymerisieren.

Ein auf diese Weise herstellter Zahn hatte eine sehr gute Opaleszenz, überragende physikalische Eigenschaften, wie Druck- oder Biegefestigkeit, und zeigte gegenüber herkömmlichen Materialien eine deutliche Überlegenheit.

- 21 -
11
2403211

Eine besonders homogene Verteilung des mikrofeinen Füllstoffes im Polymer wird dadurch erreicht, daß man aus monomerem Methylmethacrylat und dem mikrofeinen Füllstoff einen Teig herstellt, den man unter Druck und Temperatur zu einem Block polymerisiert, welcher dann zu einem Splitterpolymerat zerkleinert wird. Das so erhaltene Polymer ist mit Füllstoff angereichert und kann in üblicher Weise zur Herstellung von Kunststoffzähnen, Zahnteilen oder als Basismaterial für Prothesen verwendet werden.

Generell erhält man durch Verwendung des erfindungsgemäßen mikrofeinen Füllstoffes verbesserte Dentalwerkstoffe, die sich durch eine wesentlich höhere Druckfestigkeit, gute Polierbarkeit, hervorragende Transparenz, verbunden mit geringer Abrasion, auszeichnen und durch ihre Opaleszenz dem Aussehen des natürlichen Zahnschmelzes weitgehend entsprechen.

Die nachstehend genannten Beispiele dienen zum besseren Verständnis der Erfindung.

Beispiel 1

Es werden 61,5 g Siliciumdioxid (mittlere Teilchengröße zwischen 10 und 20 μ und einer BET-Oberfläche von $50 \text{ m}^2/\text{g}$) auf übliche Weise mit Methacryloxypropyltrimethoxysilan silanisiert und in einen Laborkneter geschüttet. Dazu werden 22g Bis-GMA und 16,5 g Äthylenglycoldimethacrylat gegeben und solange geknetet, bis eine homogene, stippenfreie Pasta entsteht. 40 g dieser Pasta werden mit 0,6 g 50 %igem Benzoylperoxyd versetzt (Pasta A). Weitere 40 g der Stampa-Paste werden mit 0,1 g Dimethylparatoluidin versetzt (Pasta B).

509830 / 0936

Vermischt man gleiche Mengen der Pasten A und B auf einem Ammischblock, so erhält man ein Füllungsmaterial für Zahnlücken. Die Verarbeitungsbreite beträgt 2 Minuten, nach 5 Minuten ist das Material hart. Man stellt auf die beschriebene Weise einen Prüfkörper her und lagert ihn 24 Stunden in Wasser von 37°C.

Den oben beschriebenen Prüfkörper und einen aus einem handelsüblichen Komposit-Material für Zahnfüllungen hergestellten Vergleichskörper (mit etwa 75 % SiO₂, mittlere Teilchengröße 30 μ) poliert man mit einem Gummipolierer 5 Minuten lang. Unter einem Mikroskop werden die Oberflächen beider Körper begutachtet. Dabei zeigt das Schliffbild des Materials, welches das mikrofeine Siliciumdioxid enthält, eine homogene, gleichmäßig glatte und porenfreie Oberfläche, während man bei dem handelsüblichen Material noch deutlich die einzelnen Teilchen in der Matrix verteilt erkennen kann.

In der nachstehenden Tabelle sind einige Vergleichswerte angegeben.

	<u>handelsübliches Füllungsmaterial</u>	<u>erfindungsgemäßes Füllungsmaterial</u>
Druckfestigkeit nach 24 Std. in H ₂ O, 37°C (kg/cm ²)	2700	4700
Biegefestigkeit (kg/cm ²)	11,0	11,7
Wasseraufnahme nach 1 Monat (%)	1,0	1,4
Transparenz nach 24 Std. in H ₂ O, 37°C (%)	32	80

Beispiel 2

Man löst 20 g 2,2 Bis[4-(2-hydroxy-äthoxy)-phenyl]-propan-dimethacrylat in 50 g Chloroform. In diese Lösung gibt man 21 g silanisiertes Siliciumdioxid mit einer mittleren Teilchengröße von 30 m_u und einer BET-Oberfläche unter 80 m²/g. Die so hergestellte Paste wird unter ständigem Rühren eingetrocknet, bis das kristalline Monomer wieder fest und das Lösungsmittel verdampft ist. Auf diese Weise ist das Siliciumdioxid völlig homogen im Monomer verteilt. In dem Pulver werden 0,5 % Benzoylperoxyd verteilt, indem man es in einer Kugelmühle mahlt und anschließend siebt. Diese Mischung ist stabil, solange sie nicht über 42°C erhitzt wird. Zur Verarbeitung schmilzt man das Pulver in einer Porzellanschale bei 50 bis 60°C und trägt es mit einem Pinsel oder Spatel auf ein isoliertes Stumpfmodell schichtweise auf, wobei Schicht für Schicht in einem Heißluftstrom bei etwa 150°C polymerisiert wird. Die so erhaltene Krone vergleicht man mit einer Krone, die aus einem handelsüblichen Material hergestellt wurde.

Die Krone mit dem mikrofeinen Füllstoff hat Opaleszenz, d.h. sie erscheint im Auflicht bläulich-weiß und kommt daher in der kosmetischen Wirkung dem natürlichen Zahnschmelz sehr nahe. Prüft man beide Kronen, indem man mit Schlammkreide und Zahnbürste die Kronen bürstet, so ist das mikrofeine Siliciumdioxid enthaltende Polymerisat deutlich abriebfester. Einige Vergleichswerte verdeutlichen den Unterschied.

Krone mit Krone, hergestellt
mikrofeinem aus einem handels-
Siliciumdioxid üblichen Material

Druckfestigkeit kg/cm ²	3300	1360
Biegefestigkeit kg/cm ²	11,5	6,0
Kugeldruckhärte kg/cm ²	2320	1600
Wasseraufnahme nach 1 Monat	0,8	1

Beispiel 3

Es werden 100 g des in Beispiel 1 verwendeten mikrofeinen Füllstoffes, welcher aber nicht silanisiert worden ist, mit 30 g uneingefärbtem, als Perlpolymerisat vorliegendem Polymethylmethacrylat sowie 2 g 50 %igem Benzoylperoxyd vermischt. Man stellt ein Monomergemisch, bestehend aus 35 g monomerem Methylmethacrylat und 35 g eines Reaktionsproduktes aus Hydroxyäthyldimethacrylat mit Hexamethylen-diisocyanat her. Das Pulver und die Flüssigkeit werden in einem verschlossenen Behälter mechanisch auf einer Schwing-mischvorrichtung so lange gemischt, bis ein zäher Teig entsteht. Dieser Teig wird in eine Zahnform eingefüllt und 4 Minuten bei 110°C polymerisiert. Der so erhaltene Kunststoffzahn zeigt eine deutliche Opaleszenz, d.h. er erscheint im Durchlicht gelblich und im Auflicht blau-weiß transparent. Die Kugeldruckhärte beträgt 2800 kg/cm² gegenüber 1400 kg/cm² bei Vergleichszähnen, hergestellt auf üblicher Methacrylatbasis. Die Beständigkeit des den mikrofeinen Füllstoff enthaltenden Kunststoffzahnes gegenüber Monomer, Chloroform oder kochendem Wasser ist deutlich besser.

- Patentansprüche -

P a t e n t a n s p r ü c h e

- ① Werkstoff für Dentalzwecke, enthaltend mindestens ein für Dentalzwecke geeignetes polymerisierbares Monomer und/oder Polymer und einen feinteiligen anorganischen Füllstoff, dadurch gekennzeichnet, daß der in einer Menge von etwa 10 bis 90 % (bezogen auf das Gewicht des Werkstoffes) vorliegende mikrofeine anorganische Füllstoff eine Teilchengröße von weniger als etwa $700 \text{ m}\mu$ besitzt.
2. Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchengröße des mikrofeinen anorganischen Füllstoffes im Bereich von etwa 5 - 700, vorzugsweise im Bereich von etwa 10 - 400 $\text{m}\mu$ liegt.
3. Werkstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 50 % der mikrofeinen anorganischen Füllstoffteilchen eine Teilchengröße im Bereich von etwa 10 - 40 $\text{m}\mu$ haben.
4. Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die BET-Oberfläche des mikrofeinen anorganischen Füllstoffen weniger als etwa $200 \text{ m}^2/\text{g}$ beträgt.
5. Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des mikrofeinen anorganischen Füllstoffes im Bereich von etwa 20 - 80 %, vorzugsweise von etwa 40 - 75 %, bezogen auf das Gewicht des Werkstoffes, liegt.
6. Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß der mikrofeine anorganische Füllstoff Siliciumdioxid oder Aluminiumoxid darstellt.

509830/0936

- 16 -
16

2403211

7. Werkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch
gekennzeichnet, daß der mikrofeine anorganische Füll-
stoff silanisiert ist.

509830/0936

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.